

УДК 546.273:546.65:546.02

ПОИСК СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА $\text{NaBaR}(\text{VO}_3)_2$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) И НОВЫЙ ОРТОБОРАТ $\text{NaBaYb}(\text{VO}_3)_2$

© 2013 г. Т. Н. Светлякова*, А. Е. Кох*, Н. Г. Кононова*, П. П. Федоров**, С. В. Рашенко*, А. Майлар***

* Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: svetlyakovatn@gmail.com

** Институт общей физики РАН, Москва, Россия

*** Университет г. Мети, Франция

Поступила в редакцию 10.01.2012 г.

Методами твердофазного синтеза и спонтанной кристаллизации проведен поиск соединений формульного состава $\text{NaBaR}(\text{VO}_3)_2$ (для $R = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$). В данном ряду обнаружено новое соединение $\text{NaBaYb}(\text{VO}_3)_2$, которое кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$ и относится к семейству сложных островных субслоистых ортоборатов $\text{NaBaR}(\text{VO}_3)_2$ ($R = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Yb}$). Приведены расчетные структурные характеристики соединений $\text{NaBaY}(\text{VO}_3)_2$, $\text{NaBaSc}(\text{VO}_3)_2$, $\text{NaBaYb}(\text{VO}_3)_2$.

DOI: 10.7868/S0023476113010177

ВВЕДЕНИЕ

Соединения простых и сложных боратов редкоземельных элементов (РЗЭ) весьма перспективны как лазерные матрицы и материалы нелинейной оптики. Так, несомненный интерес для исследователей представляют семейства сложных боратов РЗЭ с щелочными металлами, например $R\text{Na}_3(\text{VO}_3)_2$ ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) [1, 2], и с щелочноземельными элементами типа $R_2\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_4$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$) [3] благодаря люминесцентным свойствам и низкому концентрационному тушению ионов РЗЭ [4].

Ранее при изучении фазообразования в системе $R_2\text{O}_3\text{—BaO—Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}$) были обнаружены новые сложные соединения РЗЭ $\text{NaBaSc}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{VO}_3)_2$, имеющие щелочной и щелочноземельный катионы в своем составе [5]. Проведенный рентгеноструктурный анализ (РСА) показал, что соединения кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}$ с параметрами элементарной ячейки $\text{NaBaSc}(\text{VO}_3)_2$: $a = 5.2394(1)$, $c = 34.5919(11)$ Å, $Z = 6$; $\text{NaBaY}(\text{VO}_3)_2$: $a = 5.3338(2)$, $c = 35.8303(19)$ Å, $Z = 6$ и относятся к новому семейству сложных островных субслоистых ортоборатов [6].

Открытие $\text{NaBaSc}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{VO}_3)_2$ дает основание предполагать существование подобных соединений с другими РЗЭ, так как для них характерно образование соединений рядами вследствие изменения свойств РЗЭ небольшими скачками. Обычно выделяют цериевую (La—Gd) и иттриевую (Tb—Lu) подгруппы РЗЭ, для которых характерны разные кристаллические структуры соответствующих соединений. При этом можно ожидать изоструктурности соединений с

соседними членами по ряду, а при удалении по ряду — морфотропного перехода.

Цель настоящей работы — поиск новых соединений формульного состава $\text{NaBaR}(\text{VO}_3)_2$, где позицию R могут занимать катионы элементов $\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ подгруппы церия и Yb подгруппы иттрия. Особое положение среди них занимает иттербий, поскольку в последние годы ионы Yb^{3+} привлекают внимание как активный лазерный катион вследствие распространения диодной накачки [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использованы методы твердофазного синтеза, спонтанной кристаллизации на платиновую петлю, рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы, спектроскопия комбинационного рассеяния света. В качестве исходных реактивов использовали BaCO_3 , Na_2CO_3 и H_3BO_3 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 (марок “ос.ч.”).

Твердофазный синтез индивидуальных боратов РЗЭ ($R\text{VO}_3$) осуществляли в две стадии по специально разработанной методике [5]. Соотношения исходных реактивов в смеси, кроме борной кислоты, соответствовали стехиометрическим. Экспериментально установлено, что для получения беспримесных соединений боратов РЗЭ необходимо вводить избыток H_3BO_3 в количестве от 2 до 5 мас. %.

Твердофазный синтез NaBaVO_3 проводили по методике, подробно описанной в [8]. Твердофазный синтез сложных боратов проводили в две стадии отжига. На первой стадии исходную смесь выдерживали при температуре 800°C в течение

Таблица 1. Результаты по поиску новых соединений сложных боратов La, Nd, Gd, Yb методом твердофазного синтеза

<i>R</i>	Соотношение исходных компонентов	<i>t</i> , °C	Время выдержи, сут	Данные РФА
La	2BaO + Na ₂ O + 2B ₂ O ₃ + La ₂ O ₃	800	1	Ba ₃ La ₂ (BO ₃) ₄ , Na ₂ B ₂ O ₄
		1000	2	Ba ₃ La ₂ (BO ₃) ₄ , Na ₂ B ₂ O ₄
		1100	2	
	LaBO ₃ + BaNaBO ₃	850	1	Ba ₃ La ₂ B ₄ O ₁₂ , NaBaBO ₃
		1000	2	Ba ₃ La ₂ B ₄ O ₁₂ , NaBaBO ₃
		1100	1	
Nd	2BaO + Na ₂ O + 2B ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	800	1	Na ₃ Nd(BO ₃) ₂ , Ba ₃ Nd ₂ (BO ₃) ₄
		900	2	
Gd	2BaO + Na ₂ O + 2B ₂ O ₃ + Gd ₂ O ₃	800	1	NaBaBO ₃ , GdBO ₃
		950	2	
Yb	2BaO + Na ₂ O + 2B ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	850	1	NaBaYb(BO ₃) ₂
		900	1	

суток для удаления H₂O и CO₂. Длительность процесса контролировали по потере массы смеси. Режим второй стадии подбирали ступенчатым повышением температуры на 50°C. После каждого этапа нагрева проводили РФА полученных образцов для идентификации синтезированных фаз. При достижении интенсивного спекания шихты процесс отжига заканчивали. Критерием завершения синтеза служило достижение фазового равновесия, при котором на рентгенограммах синтезированных порошков присутствовал набор идентичных рефлексов с одинаковой интенсивностью. Температурную обработку на всех стадиях синтеза чередовали с тщательным перетиранием промежуточных продуктов реакции.

Для выращивания спонтанных кристаллов в качестве растворителя использовали эвтектический состав 0.44 NaBaVO₃–0.56 NaBO₂ системы BaO–Na₂O–B₂O₃ [9]. Растворитель в количестве 20 г готовили в платиновом тигле диаметром 40 мм при температуре 850°C. В полученный расплав добавляли навески синтезированных индивидуальных боратов РЗЭ, начиная с 10 мас. %, постепенно повышая концентрацию основного вещества до максимального насыщения расплава при температурах ниже 1000°C. Далее расплав нагревали до полного растворения осадка и выдерживали несколько часов для гомогенизации при температурах 1000–1020°C. Для точного определения температуры точки насыщения проводилось ступенчатое снижение температуры на 5°C. На каждой температурной ступени расплав выдерживали в течение 1–2 ч, касаясь его поверхности платиновым стержнем, снимали переохлаждение. При обнаружении на поверхности единичных зародышей кристаллов фиксировали температуру и в центральную точку поверхности раствора–расплава помещали платиновую петлю для выращивания спонтанных кристаллов. Температуру снижали со скоростью 2–2.5 град/сут. Через 5–10 сут платиновую петлю с выросшими

друзами кристаллов извлекали из расплава и охлаждали до комнатной температуры.

Для определения состава синтезированных образцов и выращенных спонтанных кристаллов использовали РФА. Метод предусматривает идентификацию всех кристаллических фаз, содержание которых превышает 5%. Работа выполнена на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение, *U* = 30–40 кВ, *I* = 25 мА, скорость движения счетчика – 1 град/мин, скорость движения ленты – 1 см/мин). В качестве внешнего стандарта использовали карбонильный кремний.

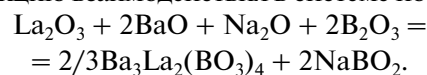
РСА проводили на дифрактометре Oxford Diffraction KM-4CCD (MoK_αизлучение, λ = 0.71069 Å, графитовый монохроматор). Результаты обрабатывали при помощи программы SHELXL97.

Спектры комбинационного рассеяния снимали на Рамановском спектрометре Horiba Dilor Jobin Yvon в неполяризованном свете от поверхностей неориентированных образцов.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ

Для получения предполагаемого соединения сложного La-содержащего бората проведено два синтеза с различными исходными компонентами (табл. 1). В первом варианте смешивали простые оксиды в соотношении La₂O₃:2BaO:Na₂O:2B₂O₃, во втором – синтезированные порошки LaBO₃ и BaNaBO₃. По данным РФА синтезированных образцов, в обоих случаях процессы отжига завершились получением известного бората Ba₃La₂(BO₃)₄ (ICDD, PDF-4 card [00-026-0160]). Очевидно, что в обоих случаях твердофазные реакции взаимодействия происходят без участия Na.

На рентгенограммах продуктов синтеза по первому способу (рис. 1а) в качестве второй фазы идентифицированы пики NaBO₂, что позволяет представить реакцию взаимодействия в системе по схеме:



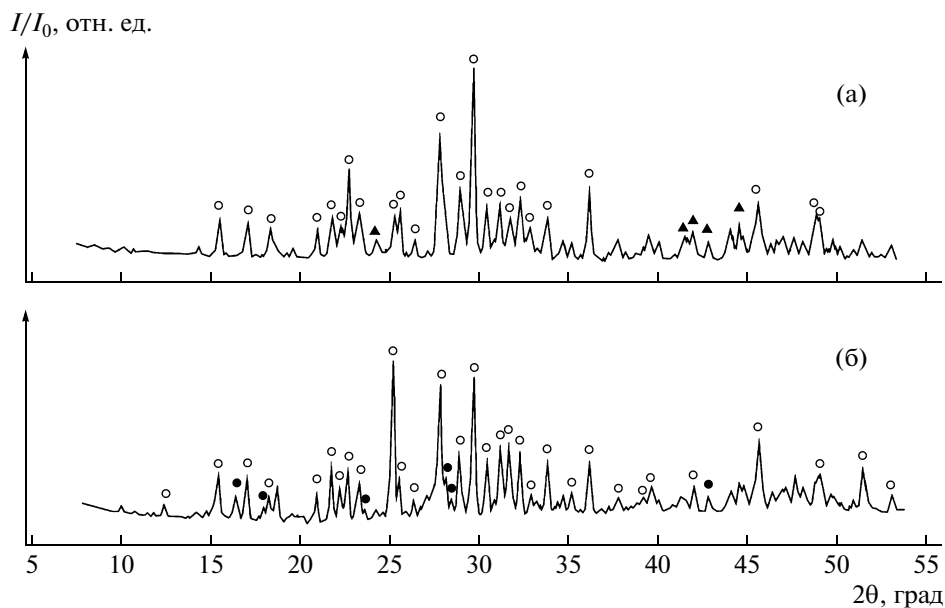


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов в системе $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (а), $\text{LaBO}_3 + \text{NaBaVO}_3$ (б); \circ – $\text{Ba}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$, \bullet – NaVO_2 , \blacktriangle – NaBaVO_3 .

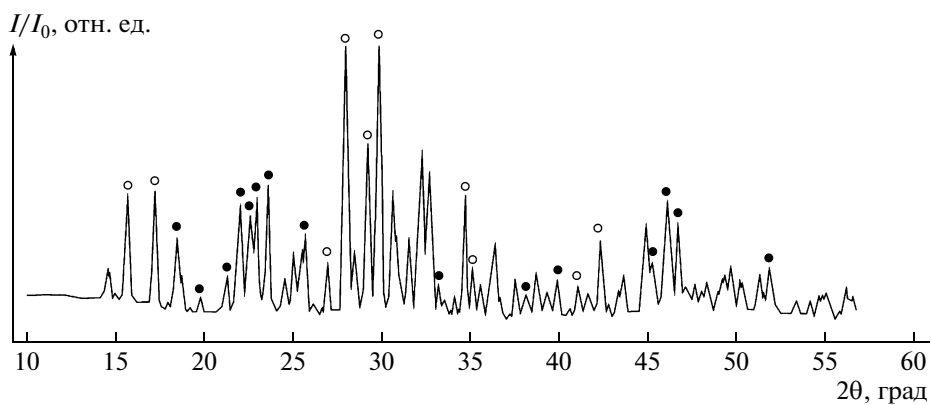


Рис. 2. Рентгенограмма синтезированных образцов в системе $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$; \circ – $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$, \bullet – $\text{Ba}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, \triangle – NaVO_2 .

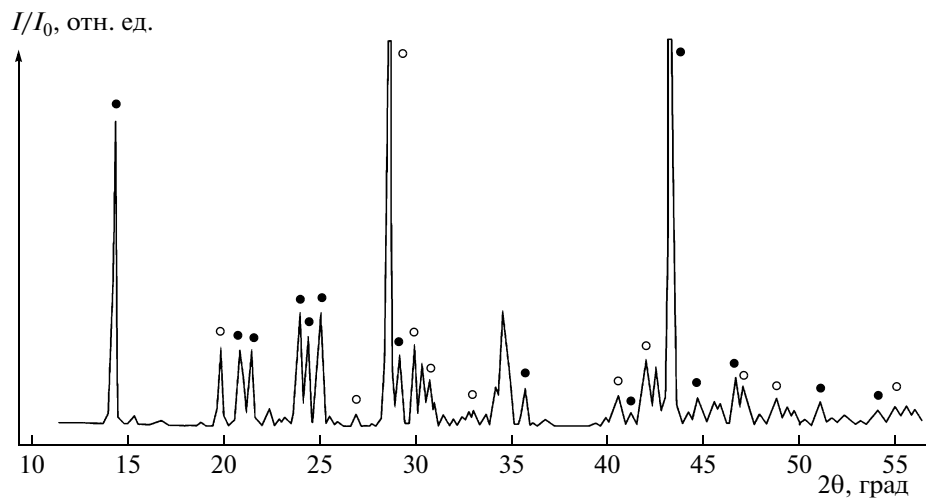


Рис. 3. Рентгенограмма синтезированных образцов в системе $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$; \circ – GdBO_3 , \bullet – NaBaVO_3 .

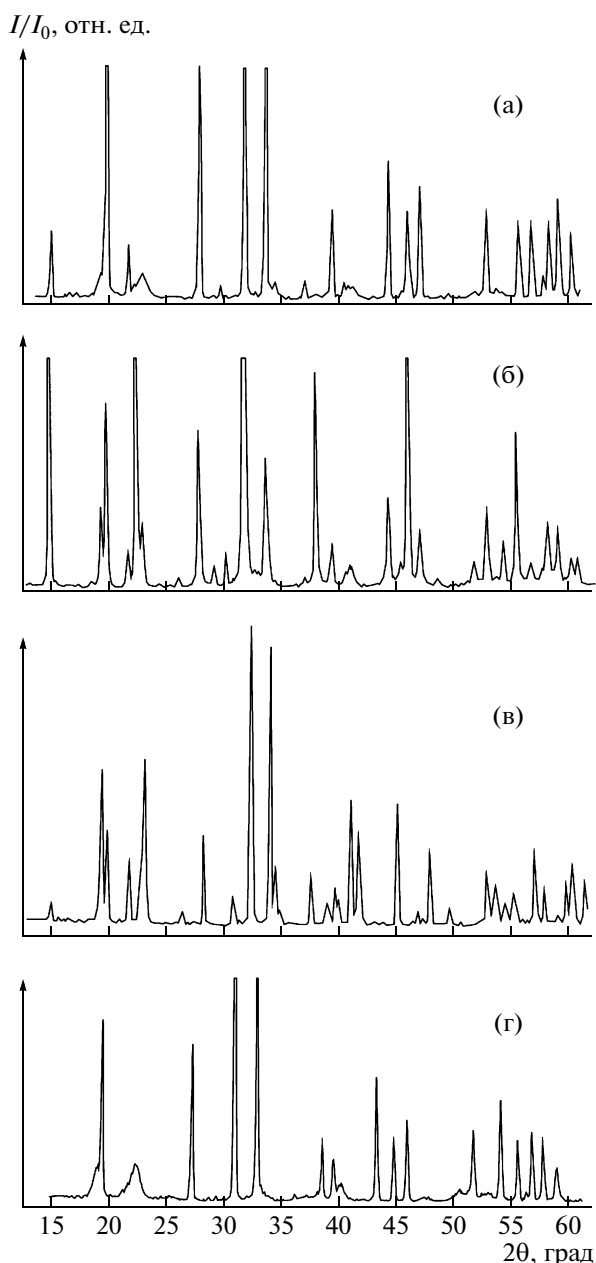


Рис. 4. Рентгенограммы соединения $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$, синтезированного спеканием (а), а также измельченных монокристаллов $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$ (б), $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ (в) и $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ (г).

Примесные пики слабой интенсивности не подлежали расшифровке.

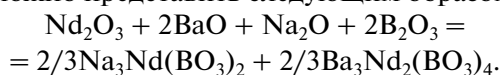
Во втором варианте синтеза, вероятнее всего, происходит частичное разложение BaNaBO_3 и взаимодействие LaVO_3 с промежуточными продуктами реакции (рис. 1б). На рентгенограмме отожженных образцов присутствуют пики соединения NaBaVO_3 (PDF-4 card [04-011-7481]).

Для других представителей названного выше ряда РЗЭ синтеза соединений проводили путем отжига стехиометрической смеси соответствующих оксидов.

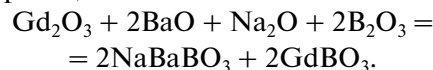


Рис. 5. Фотография спонтанных кристаллов $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$. Размер клеток – $2.5 \times 2.5 \text{ мм}^2$.

На рентгенограмме синтезированных образцов, исходная шихта которых соответствовала предполагаемому сложному Nd-содержащему борату, в качестве конечных продуктов реакции идентифицировали двойные бораты $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$ (PDF-4 card [00-035-0301]), $\text{Ba}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ (PDF-4 card [04-007-2847]) (рис. 2). Реакцию их образования можно представить следующим образом:



По данным РФА, при синтезе предполагаемого соединения сложного Gd-содержащего бората получена смесь соединений NaBaVO_3 и GdBO_3 (рис. 3), которые образуются в результате твердофазной реакции:



Дальнейшего взаимодействия продуктов этой реакции не наблюдалось.

По данным РФА образцов твердофазного синтеза предполагаемого Yb-содержащего соединения, обнаружен набор рефлексов, отсутствующих в базе данных ICDD. Однако рентгенограмма вновь полученного соединения, а также рентгенограммы $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ идентичны по расположению рефлексов и их относительной интенсивности (рис. 4). Это указывает на изоструктурность соединений и означает, что формульный состав нового соединения – $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Получение монокристаллических образцов методом спонтанной кристаллизации проводили из растворов-расплавов систем $\text{RBO}_3\text{--NaBaVO}_3\text{--NaBO}_2$. Ранее в подобных Sc- и Y-содержащих системах были выращены прозрачные спонтанные кристаллы $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ в результате взаимодействия индивидуальных боратов с NaBaVO_3 согласно химической реакции:

Таблица 2. Рост спонтанных кристаллов боратов

R в составе ортобората	Концентрация основного вещества, мас. %	Максимальная температура нагрева плава, °C	Температурный интервал роста, °C	Данные РФА
La	30	1000	950–930	LaBO ₃
Nd	35	950	910–900	NdBO ₃
Gd	48	1000	980–910	GdBO ₃
Yb	25	980	955–935	NaBaYb(BO ₃) ₂

Таблица 3. Рентгенографические характеристики соединений

№	NaBaSc(BO ₃) ₂				NaBaYb(BO ₃) ₂				NaBaY(BO ₃) ₂			
	$a = 5.239, c = 34.592 \text{ \AA}$ $V = 822.38 \text{ \AA}^3$ $D_{x \text{ расч}} = 3.912 \text{ г/см}^3$				$a = 5.337, c = 35.526 \text{ \AA}$ $V = 876.30 \text{ \AA}^3$ $D_{x \text{ расч}} = 5.128 \text{ г/см}^3$				$a = 5.334, c = 35.830 \text{ \AA}$ $V = 882.78 \text{ \AA}^3$ $D_{x \text{ расч}} = 4.140 \text{ г/см}^3$			
	hkl	2θ, град	d _{calc} , Å	I/I, %	hkl	2θ, град	d _{calc} , Å	I/I, %	hkl	2θ, град	d _{calc} , Å	I/I, %
1	0 0 6	15.36	5.765	3.74	0 0 6	14.95	5.921	6.94	0 0 6	14.82	5.97	0.50
2	1 0 1	19.72	4.499	54.58	1 0 1	19.35	4.472	21.99	1 0 1	19.35	4.58	32.73
3	0 1 2	20.22	4.389	21.95	0 1 2	19.83	4.473	73.86	0 1 2	19.83	4.47	42.09
4	1 0 4	22.11	4.018	13.14	1 0 4	21.66	4.10	8.87	1 0 4	21.62	4.10	0.67
5	0 0 9	23.12	3.844	15.40	0 0 9	22.51	3.95	6.12	0 0 9	22.31	3.98	9.03
6	0 1 5	23.43	3.794	59.65	0 1 5	22.93	3.87	24.17	0 1 5	22.89	3.88	35.70
7	1 0 7	26.67	3.342	4.63	1 0 7	26.06	3.42	2.05	1 0 7	25.96	3.43	3.39
8	0 1 8	28.49	3.130	19.30	0 1 8	27.83	3.20	42.73	0 1 8	27.72	3.22	26.56
9	0 0 12	30.99	2.882	4.72	0 0 12	30.16	2.96	0.52	0 0 12	29.90	2.99	0.30
10	1 0 10	32.52	2.751	100	1 0 10	31.74	2.82	100	1 0 10	31.58	2.83	100
11	1 1 0	34.19	2.620	63.13	1 1 0	33.55	2.67	66.05	1 1 0	33.58	2.67	62.10
12	0 1 11	34.68	2.585	16.93	0 1 11	33.83	2.65	7.27	0 1 11	33.64	2.66	11.18
13	1 1 3	35.09	2.554	4.01	-1 2 3	34.42	2.60	1.65	1 1 3	34.42	2.60	2.49
14	-1 2 6	37.69	2.385	9.25	-1 2 6	36.92	2.43	3.03	-1 2 6	36.88	2.43	0.96
15	0 0 15	39.02	2.306	7.17	0 0 15	37.96	2.37	3.04	0 0 15	37.63	2.38	4.45
16	1 0 13	39.21	2.295	3.42	1 0 13	38.22	2.35	1.04	1 0 13	37.99	2.37	1.23
17	0 2 1	39.79	2.264	9.49	0 2 1	39.02	2.31	4.13	0 2 1	39.04	2.30	6.78
18	2 0 2	40.05	2.249	5.0	2 0 2	39.28	2.29	15.95	2 0 2	39.30	2.29	10.64
19	0 2 4	41.10	2.194	31.15	0 2 4	40.29	2.24	1.36	0 1 14	40.25	2.24	0.49
20	0 1 14	41.58	2.169	6.31	0 1 14	40.52	2.22	0.74	0 2 4	40.29	2.24	9.56
21	1 1 9	41.69	2.165	20.26	-1 2 9	40.78	2.21	7.73	-1 2 9	40.69	2.22	11.76
22	2 0 5	41.87	2.156	12.72	2 0 5	41.03	2.19	5.44	2 0 5	41.03	2.20	8.61
23	0 2 7	43.88	2.062	0.91	0 2 7	42.97	2.10	0.38	0 2 7	42.93	2.10	0.61
24	2 0 8	45.09	2.001	31.92	2 0 8	44.14	2.05	31.66	2 0 8	44.08	2.05	29.30
25	1 0 16	46.49	1.952	0.85	1 0 16	45.27	2.00	1.29	1 0 16	44.95	2.01	0.20
26	-1 2 12	46.82	1.939	3.30	-1 2 12	45.74	1.98	18.20	0 0 18	45.53	1.99	3.56
27	0 0 18	47.26	1.922	1.67	0 0 18	45.94	1.97	4.87	-1 2 12	45.57	1.99	12.52
28	0 12 10	47.91	1.897	19.09	0 2 10	46.86	1.94	25.36	0 2 10	46.77	1.94	25.12
29	0 1 17	49.02	1.857	0.09	0 1 17	47.72	1.90	0.16	0 1 17	47.37	1.92	0.38
30	2 0 11	49.50	1.839	5.20	2 0 11	48.39	1.88	2.05	2 0 11	48.27	1.88	3.21
31	-1 2 15	52.85	1.731	16.22	-1 2 15	51.55	1.77	6.74	-1 2 15	51.31	1.78	10.14
32	0 2 13	52.99	1.726	1.36	0 2 13	51.77	1.76	0.50	0 2 13	51.59	1.77	0.71
33	2 1 1	53.44	1.713	6.94	-2 3 1	52.40	1.74	2.62	1 0 19	52.36	1.75	4.13
34	-1 3 2	53.66	1.707	8.11	-1 3 2	52.60	1.74	17.30	2 1 1	52.43	1.74	13.55

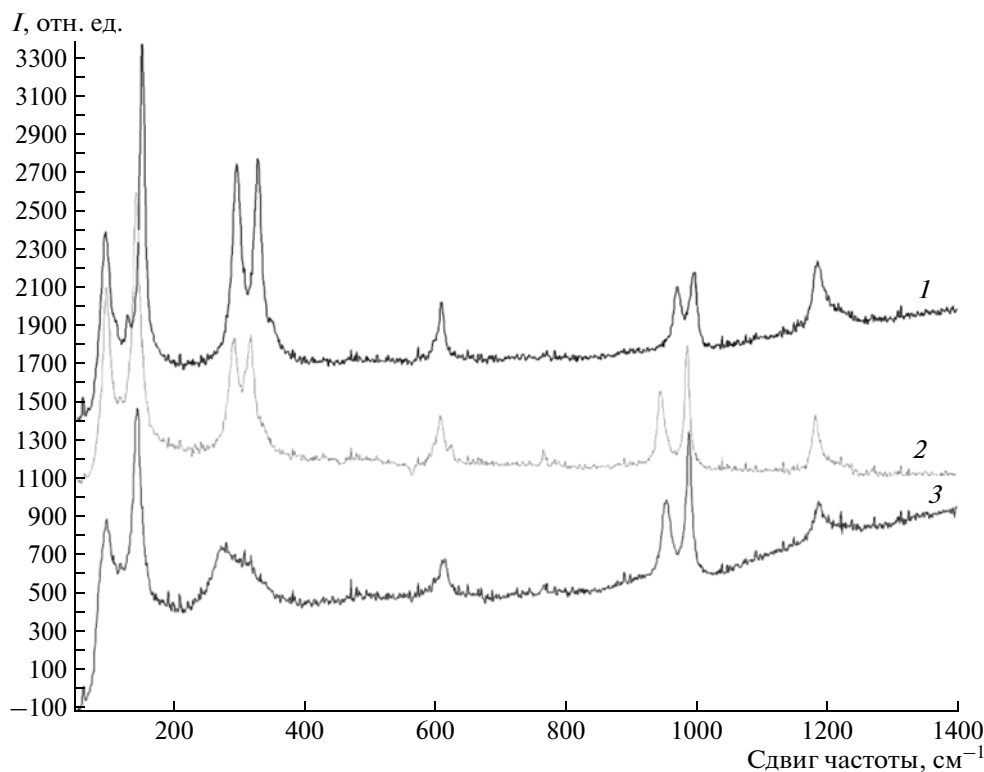
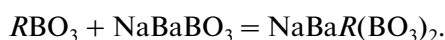


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния монокристаллов $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ (1), $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ (2), $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$ (3).



Предположим, что в поисковой работе данная система будет перспективна для выращивания монокристаллических образцов нового соединения $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$, а также еще раз предпримем попытку получения сложных боратов, содержащих La, Nd, Gd, из раствор-расплава.

Результаты спонтанной кристаллизации на платиновую петлю приведены в табл. 2. Как и следовало ожидать, реакций взаимодействия с NaBaVO_3 не наблюдалось для боратов La, Nd, Gd: закристаллизованы фазы индивидуальных боратов. Следует отметить хорошую растворимость данных боратов в раствор-расплавах систем $R\text{BO}_3\text{--NaBaVO}_3\text{--NaVO}_2$ (до 48 мас. % для GdVO_3), что свидетельствует о пригодности примененного флюса для выращивания объемных кристаллов простых боратов РЗЭ.

В системе $\text{YbVO}_3\text{--NaBaVO}_3\text{--NaVO}_2$ наблюдали изменение процесса фазообразования в сторону кристаллизации $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$. На рис. 5 приведена фотография выращенного прозрачного монокристалла нового соединения. Порошковые рентгенограммы кристаллического и синтезированного образцов идентичны (рис. 4а, 4б).

Методом РСА установлено, что $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$ кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$ с параметрами эле-

ментарной ячейки: $a = 5.3369(3)$, $c = 35.526(2)$ Å, $Z = 4$ (табл. 3). Спектры комбинационного рассеяния (рис. 6) также подтверждают изоструктурность соединений $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ и их принадлежность к одному семейству сложных островных субслоистых ортоборатов $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ ($R = \text{Y, Sc, Yb}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен поиск новых соединений формульного состава $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ методами твердофазного синтеза и спонтанной кристаллизации. Установлено существование нового соединения $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$, которое кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$ и относится к семейству сложных островных субслоистых ортоборатов $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ ($R = \text{Y, Sc, Yb}$). Получение спонтанных кристаллов $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$ представляет большой интерес для дальнейшего исследования генерационных свойств нового материала, содержащего Yb^{3+} . Для получения объемных кристаллов высокого оптического качества необходимо усовершенствовать методику выращивания кристаллов.

Для $R = \text{La, Nd, Gd}$ подобных соединений не получено, продуктами твердофазного синтеза и спонтанной кристаллизации являются бораты другого состава.

Система $\text{NaBaVO}_3\text{--NaVO}_2$ может быть рекомендована для выращивания объемных кристаллов индивидуальных боратов RVO_3 лантана, неодима, гадолиния благодаря высокой растворяющей способности флюса (до 48 мас. %).

Дальнейшие исследования по поиску соединений семейства $\text{NaBaR}(\text{VO}_3)_2$ следует проводить с элементами подгруппы иттрия ($R = \text{Tb--Lu}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-05-31028мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mascetti J., Vlasse M., Fouassier C. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 288.
2. Zhang Y., Chen X.L., Liang J.K., Xu T. // J. Alloys Compounds. 2002. V. 333. P. 72.
3. Palkina K.K., Kuznetsov V.G., Dzhurinskii B.F., Moruga L.G. // Russ. Inorg. Chem. 1972. V. 17. P. 341.
4. Blasse G., Bril A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 266.
5. Светлякова Т.Н., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. С. 117.
6. Seryotkin Y., Bakakin V., Kokh A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1200.
7. Krupke W.F. // IEEE J. Quantum Electron. 2000. V. 6. P. 1287.
8. Кононова Н.Г., Кох А.Е., Беккер Т.Б. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1114.
9. Федоров П.П., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. С. 1150.